

1/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT  
AN - 1986-255846 [25]  
AP - JP19850024692 19850212  
PR - JP19850024692 19850212  
TI - Magnetic recording medium prodn. - using crucible of alumina contg.  
zirconia and hafnia to hold evapn. source  
IW - MAGNETIC RECORD MEDIUM PRODUCE CRUCIBLE ALUMINA CONTAIN ZIRCONIA  
HAFNIA HOLD EVAPORATION SOURCE  
PA - (KONS ) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD  
PN - JP61184726 A 19860818 DW198639 005pp  
ORD - 1986-08-18  
IC - C23C14/24 ; G11B5/85  
FS - CPI;EPI  
DC - L03 M13 T03 V02  
AB - J61184726 Metal, alloy or oxide having ferromagnetism is evapd. by  
heating electron beams to form a magnetic thin film on a substrate.  
The evapn. source crucible is composed of a mixt. of aluminium oxide,  
zirconium oxide, and hafnium oxide. This mixt. is the main component  
of the crucible.  
- Pref. mixing ratio is aluminium oxide 75-95wt.%, zirconium oxide and  
hafnium oxide 5-25wt.% in total. In addn., magnesium oxide 0.5wt.% or  
less may be added to the main component.  
- USE/ADVANTAGE - For magnetic tapes, or sheets. The evapn. source  
crucible may be used repeatedly. Magnetic recording media having low  
coercive force, low output variation, and uniform magnetic  
characteristics are obt'd.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-184726

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月18日

G 11 B 5/85  
C 23 C 14/24

7314-5D  
7537-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-24692

⑰ 出 願 昭60(1985)2月12日

⑱ 発 明 者 佐 藤 敏 彦 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
社

⑳ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

磁気記録媒体の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 強磁性を有する金属、合金または酸化物を電子ビーム加熱により蒸発させ基板上に磁性薄膜を形成することにより磁気記録媒体を製造する方法において、前記強磁性を有する金属、合金または酸化物を保持する蒸発源のつぼが酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化ハフニウムの混合物を主成分とすることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

(2) 前記蒸発源のつぼの構成物比率が酸化アルミニウム95重量%以下75重量%以上で、酸化ジルコニウムと酸化ハフニウムの合計で25重量%以下5重量%以上、さらに酸化マグネシウムが0.5重量%以下の範囲で構成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は磁性薄膜を有する磁気記録媒体の製造方法に関し、詳しくは大容量高速蒸着を可能にして大量生産に適した磁気記録媒体の製造方法に関する。

#### [従来技術]

磁気テープ、磁気シートのような磁気記録媒体は、オーディオ分野やビデオ分野で広く使用されている。このような例えば磁気テープは、強磁性粉末をバインダーに分散させた塗布型のものも使用されているが、最近高密度記録に対する要望が高まるにつれてバインダーの分だけ記録密度が小さくなるこの塗布型のものにかわって飽和磁化が大きくしかもバインダーを必要としないで直接、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等により支持体上に強磁性金属薄膜を形成できる薄膜型磁気記録媒体が多く使用されるようになってきた。

磁性薄膜を工業的規模で製造するに適した方法の1つとして電子ビーム加熱による真空蒸着法が

ある。従来、この電子ビーム加熱による蒸着法においては、半導体工業を中心として水冷銅ハースが蒸発源用るつぼとして用いられていた。しかし、水冷銅ハースを用いた場合、蒸着材料の蒸発速度の制御性には優れているものの、磁気記録媒体の製造に用いるような高融点金属の大容量高速蒸発には不適當であった。

また、磁気記録媒体製造用としては、特開昭56-169229号に酸化マグネシウムを主成分とする蒸発源用るつぼが示されているが、くり返し使用の耐久性が不充分であり実用上問題点があった。

特開昭58-188335号には酸化ジルコニウムを主成分とする蒸発源用るつぼが提案されているが、焼結安定化のために酸化ジルコニウムと共に用いる、いわゆる安定化剤と溶融金属との反応等の問題があり、くり返し使用に耐えないという欠点があった。

さらに、酸化マグネシウムや酸化ジルコニウムに窒化ケイ素ウィスカーあるいは炭化ケイ素ウィスカー等を添加して、強度を高めたウィスカー補

強セラミックを用いた蒸発源用るつぼも検討されているが、改良された特性を得ているものもあるが充分とはいえなかった。

また、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) は体膨脹係数が  $9.6 \times 10^{-6} K^{-1}$  (1773° K) 程度で、酸化マグネシウム ( $MgO$ ) の  $16.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  と比べると小さく、耐火材として急激な温度変化に際し耐火材自身の体積の変化率が小さく、クラックを生じにくい利点を有し、さらにコストも安価で経済性も優れている利点を有しており、従来から代表的なるつぼ材として用いられてきたが、融点が2323° Kと比較的低く、高融点金属である鉄系の金属を蒸発させるるつぼを形成する素材としては耐久性が悪く不適當であった。

#### [発明の目的]

本発明は上記の事情に鑑み為されたもので、本発明の第1の目的は、蒸着プロセスを用いて製造される薄膜型磁気記録媒体の工業規模における効率的生産を行なうことを可能にした磁気記録媒体の製造方法を提供することである。

本発明の第2の目的は、大容量、高速蒸着を可能にした磁気記録媒体の製造方法を提供することである。

本発明の第3の目的は、長時間の蒸発操作においても、蒸発源が安定な特性を有する磁気記録媒体の製造方法を提供することである。

本発明の第4の目的は、蒸発源用るつぼのくり返し使用耐久性に優れた磁気記録媒体の製造方法を提供することである。

#### [発明の構成]

本発明の上記目的は強磁性を有する金属、合金または酸化物を電子ビーム加熱により蒸発させ基板上に磁性薄膜を形成することにより磁気記録媒体を製造する方法において、前記強磁性を有する金属、合金または酸化物を保持する蒸発源用るつぼが酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化ハフニウムの混合物を主成分とする磁気記録媒体の製造方法により達成される。

#### [発明の具体的構成]

本発明の製造方法に用いられる酸化アルミニウ

ム、酸化ジルコニウムおよび酸化ハフニウムの混合物を主成分とする蒸発源用るつぼにおいては、さらに酸化アルミニウムが95重量%以下75重量%以上で、かつ酸化ジルコニウムと酸化ハフニウムの合計が25重量%以下5重量%以上、さらに酸化マグネシウムが0.5重量%以下の含有率で構成されるものが好ましい。

本発明の製造方法においては、上記の如く蒸発源用るつぼの組成に特徴があるが、本発明では、融点が高い酸化ジルコニウムと酸化ハフニウムの混合物を比較的融点の低い酸化アルミニウムに固溶して蒸発源用るつぼを作成し、熱膨脹係数をおさえながら、酸化アルミニウムるつぼより高融点で繰返し使用耐久性に優れた蒸発源用るつぼ用材料を見出したものである。

本発明に用いられる蒸発源用るつぼの組成において、酸化アルミニウムが95重量%以上とすると純酸化アルミニウムと同様な性質を呈し、熱衝撃に対し弱くなり、繰返し耐久性が悪くなるので好ましくなく、また、酸化アルミニウムを75重量

%以下、酸化ジルコニウムと酸化ハフニウムの混合物を25重量%以上とすると良好な固溶状態が得られにくくなり好ましくなく、酸化マグネシウムを0.5重量%以上用いると酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムに比し、膨脹係数が大きくなり、割れを生じやすくなるので好ましくない。

第1図は本発明の製造方法を実施するための装置の一例の要部断面図である。同図において、この装置の内部は、全体を符号1で示す真空槽により外気から気密にシールされており、真空槽1内は分離隔壁2により非磁性基板3を送出・巻取る室と蒸着室に分けられ、真空槽1の底部には排気管4が設けられ、排気管4は真空排気装置5に接続している。

送出・巻取る室には、基板走行系として、送出軸6、2個のフリーローラー7、基板支持体8、巻取軸9を有している。蒸着室には蒸着系として電子ビーム発生装置10、るつぼ11、るつぼ11内にセットされた蒸着用強磁性材料12がそれぞれ配置されており、また反応性ガス(例えば

V、Co-Ce、Co-W、Co-Mn、Co-Al、Co-Ni-P、Co-Ni-B、Co-Ni-V、Co-Ni-Sn、Co-Ni-Cr、Co-Ni-Cu、Co-Ni-Zn、Co-Ni-W、Co-Sn-Cu等の合金、 $Fe_3O_4$ 、 $BaFe_2O_4$ 、 $SrFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、 $CrO_2$ 等の酸化物が挙げられる。

上記強磁性材料の薄膜を形成させる基板としては、非磁性金属、紙、プラスチック等の可撓性基板が好ましく、非磁性金属としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、スズ、ステンレス、チタン等が挙げられ、プラスチックとしては、例えば酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリパラバン酸、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、エチレンまたはプロピレンのような $\alpha$ -オレフィンの重合体あるいは

酸素ガス等)を導入する導入口13が設けられている。

上記装置において、るつぼ11内にセットされた蒸着用強磁性材料12を電子ビーム発生装置10から出た電子ビームにより加熱し蒸発させる。その蒸気流が円面上の基板支持体8に沿って移動する基板3上に強磁性材料12の薄膜を形成する。

なお、第1図に示した装置に、さらに蒸気流の一部をさえぎるよう上記基板支持体8とるつぼ11の間にマスク板(図示せず)を設けることは任意であり、また、真空槽1内に反応性ガス(例えば、アルゴン等の希ガス、酸素、窒素、一酸化炭素、水素、メタンガス等)を導入することも任意である。

本発明に用いられる強磁性を有する金属、合金、酸化物としては、Fe、Co、Ni等の金属、Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Co-Ni、Co-Cu、Co-Y、Co-Pr、Co-Sn、Co-Pt、Co-Cr、Fe-Si、Co-Si、Co-P、Co-B、Co-

共重合体、塩化ビニルの重合体あるいは共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル等が挙げられる。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

第1図に示した蒸着装置を用いて、ポリエチレンテレフタレートのプラスチック基板(15 $\mu$ m厚)を一定の速度40mm/minで走行させながら、Co-Ni(80:20)の磁性材料を電子ビーム加熱により1600℃に加熱して蒸発させ、同時に酸素ガスを1.0N $\cdot$ l/minで真空槽内に導入しながら、圧力 $6.5 \times 10^{-3}$ Paで膜厚1500 $\text{\AA}$ となるように薄膜を形成した。この時用いた蒸発源るつぼを構成する材料は、酸化アルミニウム88.9重量%、酸化ジルコニウム(IV)+酸化ハフニウム(IV)混合物10.9重量%、酸化マグネシウム(II)0.1重量%であった。

1時間蒸着を行なった後、真空槽を大気圧にもどした。上記蒸着操作を10回繰り返し、それぞれで得られた磁気テープ試料をそれぞれA-1～A-10とした。

#### 比較例 1

実施例1で用いた蒸発源のつぼを従来用いられている酸化マグネシウムるつぼ(MgO 98.5重量%)に代えた以外は実施例1と同様の条件で磁気テープ試料を作成した。ここでは、蒸着操作の5回目で蒸発源のつぼに亀裂が生じ、7回目で再使用不能となった。それぞれで得られた磁気テープ試料をそれぞれB-1～B-7とした。

#### 実施例 2

第1図に示した蒸着装置を用いて、ポリエチレンテレフタレートのプラスチック基板(15μm厚)を一定の速度20mm/minで走行させながら、Feを電子ビーム加熱により1600℃で蒸発させ、同時に酸素ガスを4.0N-l/minで真空槽内に導入しながら圧力 $1.5 \times 10^{-2}$ Paで膜厚2000Åとなるように薄膜を形成した。

この時得られたテープをC-1～C-10とした。

#### 比較例 2

実施例2の条件と同様な条件で、蒸着を行なった。この時、るつぼ材は、酸化アルミニウムを用いた。るつぼは3回目には亀裂を生じ5回で、使用不能となった。この時得られたテープをD-1～D-5とした。

上記実施例1、2および比較例1、2で得られた磁気テープ試料A-1～A-10、B-1～B-7、C-1～C-10およびD-1～D-5について保磁力を測定し、その結果を第2図に保磁力の変化率(%)で示した。

ここで保磁力の変化率は、蒸着長1000mmあたりの変化率で示した値である。

さらに、作成したそれぞれの磁気テープ試料を1/2インチ幅にスリットし、VHS型VTRで4MHzの出力変動を調べた。結果を第3図に示した。

以上の実施例、比較例から明らかなように、本

発明の磁気記録媒体の製造方法によれば、蒸発源のつぼのくり返し使用耐久性に優れ、得られた磁気記録媒体の保磁力、出力変動の幅も小さく、均一な磁気特性を有する磁気記録媒体を大容量、高速で生産可能とし、工業規模における効率的生産が可能となった。

#### 4. 図面の簡単な説明

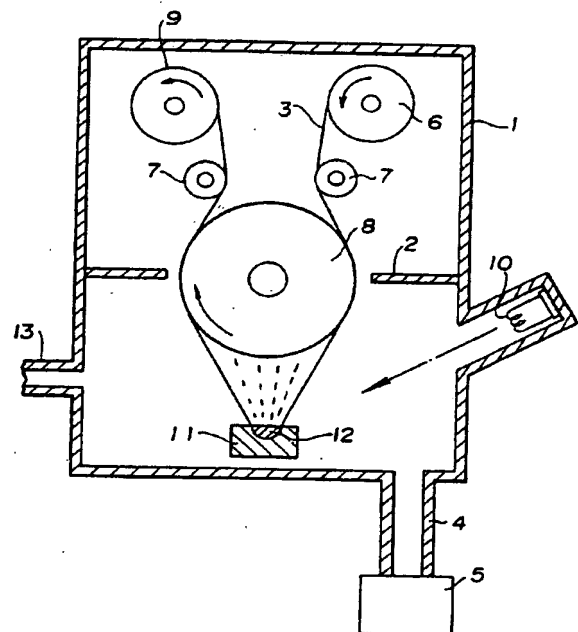
図面は本発明の一実施例を示し、第1図は本発明の磁気記録媒体の製造方法の実施に使用する製造装置の概略断面図、第2図は本発明の製造方法で得られた磁気試料テープ(AおよびCで表わす)と比較の製造方法で得られた磁気試料テープ(BおよびDで表わす)の保磁力の変化率を示した図、第3図は第2図と同様の出力変動を示した図である。

- 1…真空槽、 3…基板、  
10…電子ビーム発生装置、11…蒸発源のつぼ  
12…強磁性材料、 13…反応性ガス導入口

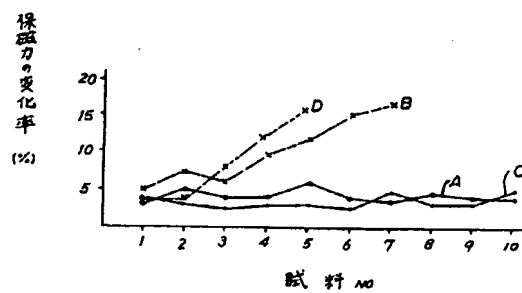
特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

第1図



第 2 図



第 3 図

